

1. w/488-02

ELECTROLYTE MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL AND DIRECT METHANOL FUEL CELL USING IT

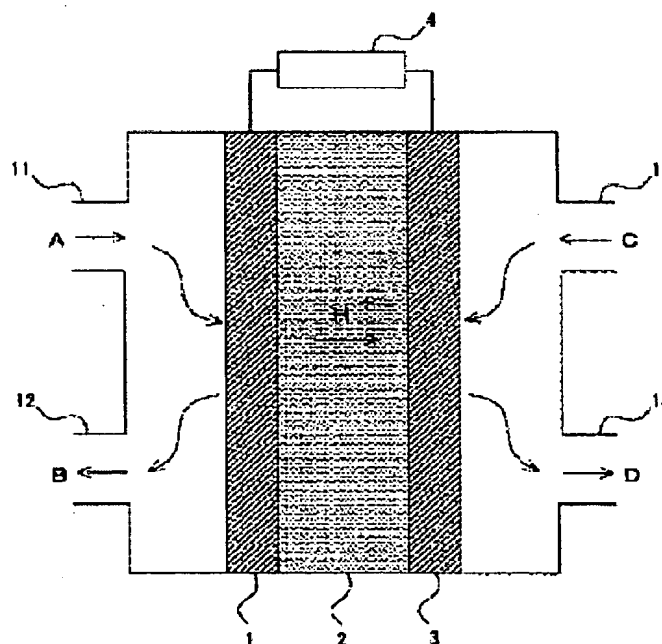
Patent number: JP2003331868
Publication date: 2003-11-21
Inventor: OTSUKI TOSHITAKA; GOTO KOHEI; TSUNODA MAYUMI
Applicant: JSR CORP
Classification:
- international: H01M8/02; C08G65/48; H01B1/06; H01M8/10
- european:
Application number: JP20020135234 20020510
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2003331868

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte membrane for a direct methanol fuel cell with high proton conductivity and improved methanol permeability, and the direct methanol fuel cell using the electrolyte membrane.

SOLUTION: This direct methanol fuel cell generates electric power from the methanol directly supplied to a cell without reforming the methanol into hydrogen. The electrolyte membrane for the direct methanol fuel cell contains sulfonated polyarylene. The direct methanol fuel cell uses the electrolyte membrane.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-331868

(P2003-331868A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-135234(P2002-135234)

(22) 出願日 平成14年5月10日 (2002. 5. 10)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 大月 敏敬

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100103894

弁理士 家入 健

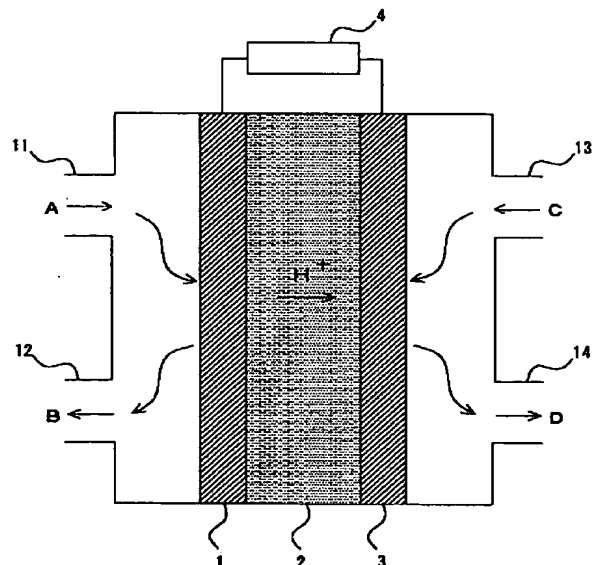
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びそれを使用した直接メタノール型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 高いプロトン伝導度を有しかつメタノール透過性が改良された直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びこの電解質膜を用いた直接メタノール型燃料電池を提供することである。

【解決手段】 本発明は、メタノールを水素に改質せずに直接セルに供給して発電を行わせる直接メタノール型燃料電池に関するものである。本発明にかかる直接メタノール型燃料電池用電解質膜は、スルホン化ポリアリーレンを包含している。そして、本発明にかかる直接メタノール型燃料電池は、この電解質膜を用いている。



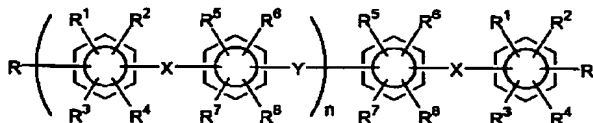
【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン化ポリアリーレンを含有する直接メタノール型燃料電池用電解質膜。

【請求項2】上記スルホン化ポリアリーレンが、下記一般式(A)で表されるモノマー(A)と、下記一般式

* (B-1) ~ (B-4) から選ばれた少なくとも1種のモノマー(B)とを反応させて得られる重合体をスルホン化したものであることを特徴とする請求項1記載の直接メタノール型燃料電池用電解質膜。(A)

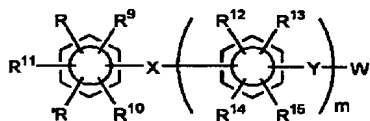
【化1】



(式中、R ~ R' は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または -OSO₂Z (ここで、Z はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。) で表される基を示す。R¹ ~ R⁸ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。X は2価の電子吸引性基、Y は2価の電子供与基を示す)

(B-1)

【化2】

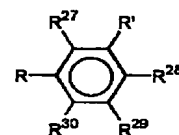
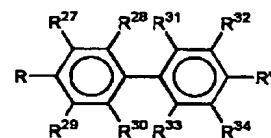
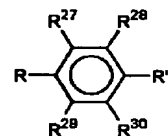


(式中、R および R' は互いに同一でも異なってもよく、上記一般式(A)中のR および R' と同様の基を示す。R⁹ ~ R¹⁵ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。m は0、1または2を示す。X は2価の電子吸引性基、Y は2価の電子供与性基を示す。W はアリール基を示す。)

上から (B-2)、(B-3)、(B-4)

【化3】

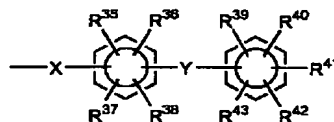
20



(式中、R および R' は互いに同一でも異なってもよく、上記一般式(A)中のR および R' と同様の基を示す。R²⁷ ~ R³⁴ は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基または下記一般式(D)で表される基を示す。)

(D)

【化4】



(式中、R³⁵ ~ R⁴² は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基を示す。X は2価の電子吸引性基、Y は2価の電子供与性基を示す。)

【請求項3】請求項1又は2記載の直接メタノール型燃料電池用電解質膜を使用した直接メタノール型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノールを水素に改質せずに直接セルに供給して発電を行わせる直接メタノール型燃料電池において用いられる電解質膜及びそ

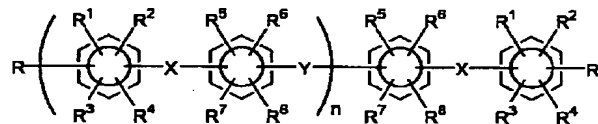
れを使用した直接メタノール型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタノールを水素に改質せずに直接セルに供給して発電を行わせる直接メタノール型燃料電池(DMFC)は、発電性能、取扱いの容易さ、システムの簡略性等の特徴が認められ、携帯電話、パーソナルコンピュータ等のポータブル用電源として従来のリチウムイオン電池に代わる電源として注目を集めている。このDMFC用の電解質膜としては、パーフルオロアルキルスルホン酸系のイオン伝導膜が使用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記パーフルオロアルキルスルホン酸系イオン伝導膜は、メタノール透過性が高い性質を有しているため水分子の移動に合わせてメタノールがアノードからカソード側にリークする、いわゆるクロスオーバーが発生し、電池性能を著しく低下させる問題点がある。そのため、低濃度のメタノール水溶液*



式(A)中、R~R'は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または-O-SO₂-Z(ここで、Zはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。)で表される基を示す。Zが示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。R¹~R⁸は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。アリール基としては、プロペニル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。Xは2価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、例えば-CO-、-CONH-、-(CF₂)_p- (ここで、pは1~10の整数である)、-C(CF₃)₂-、-COO-、-SO-、-SO₂-などが挙げられる。なお、電子吸引性基とは、ハメット(Hammett)置換基常数がフェニル基のm位の場合、0.0

*として使用せざるを得ず、発電効率の大幅な低下を余儀なくされている。本発明の目的は、上記従来の技術的課題を背景としてなされたもので、高いプロトン伝導度を有しかつメタノール透過性が改良された直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びこの電解質膜を用いた直接メタノール型燃料電池を提供することにある。

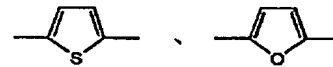
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタノール透過性が改良されたスルホン化ポリアリーレンを含有する直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びこの電解質膜を用いた直接メタノール型燃料電池を提供するものである。本発明におけるポリアリーレン系重合体としては、下記一般式(A)で表されるモノマー(A)と、下記一般式(B-1)~(B-4)から選ばれる少なくとも1種のモノマー(B)とを反応させて得られる重合体をスルホン化したものが用いられる。(A)

【化5】

6以上、p位の場合、0.01以上の値となる基をいう。Yは2価の電子供与性基を示し、電子供与性基としては、例えば-O-、-S-、-CH=CH-、-C≡C-および下記式

【化6】

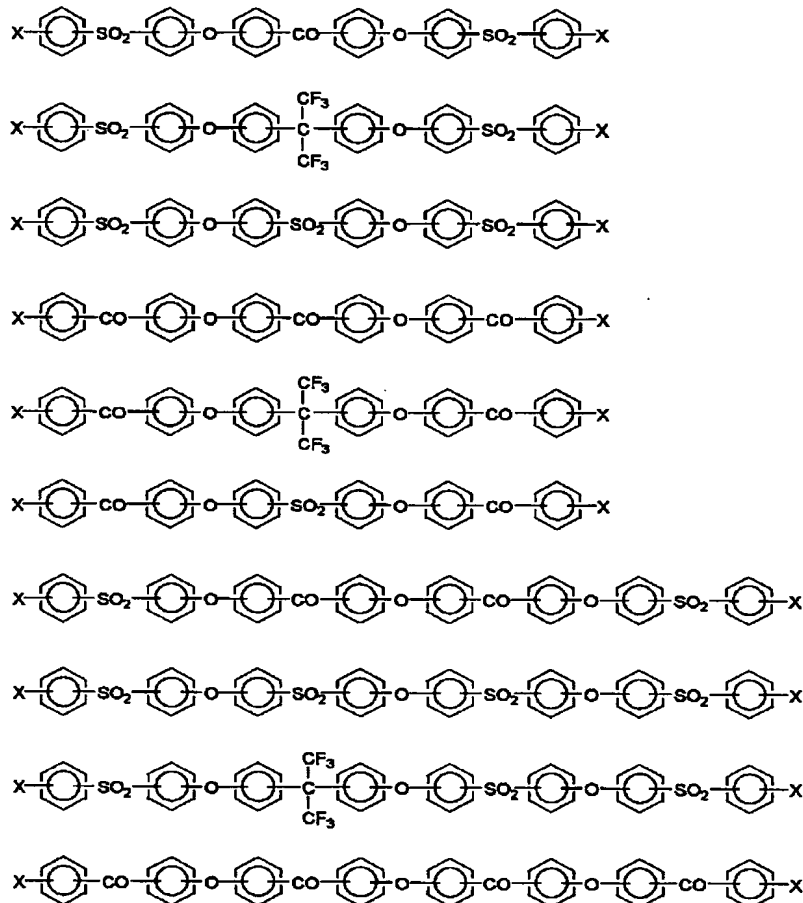


で表される基などが挙げられる。nは0または正の整数であり、上限は通常100、好ましくは80である。

【0005】上記一般式(A)で表されるモノマーとして具体的には、例えば4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物などが挙げられる。また、上記一般式(A)で表されるモノマーとして、具体的には、例えば4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-

5

ビス〔(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの4位に置換した基の少*10



【0007】上記一般式(A)で表されるモノマーは、例えば以下に示す方法で合成することができる。まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1~2倍当量を使用する。好ましくは、1.2~1.5倍当量の使用であ

6

*なくとも1つが3位に置換した化合物などが挙げられる。

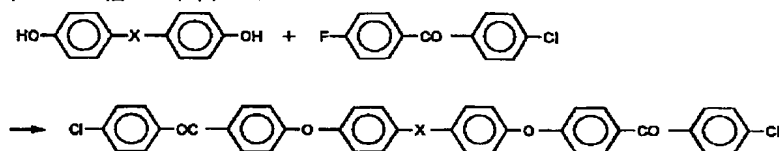
【0006】さらに上記一般式(A)で表されるモノマーとしては、2,2-ビス〔4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル〕スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

【化7】

る。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,

7

6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2~4倍モル、好ましくは2.*



(式中、Yは一般式(A)に関して定義した通りである。)で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0008】または特開平2-159号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンとフェノールとで求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応から目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノール化合物は置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが、好ましく、使用可能なアルカリ金属化合物は上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール1モルに対し、1.2~2倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、3フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロライドを反応させる。クロロ

8

* 2~2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としていてもよい。反応温度は60℃~300℃で、好ましくは80℃~250℃の範囲である。反応時間は15分~100時間、好ましくは1時間~24時間の範囲である。最も好ましい方法としては、下記式

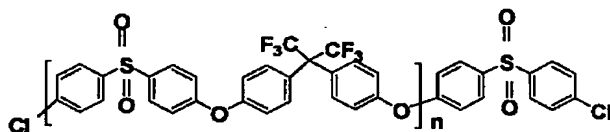
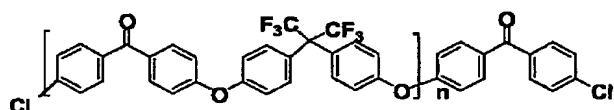
【化8】

安息香酸クロライドはビスフェノキシ化合物に対し、2~4倍モル、好ましくは2.2~3倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物1モルに対し、1.1~2倍当量使用する。反応時間は15分~10時間の範囲で、反応温度は-20℃から80℃の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。

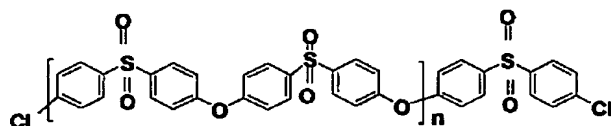
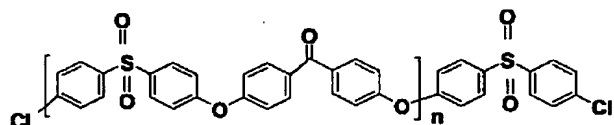
【0009】また、一般式(A)において、nが2以上であるモノマー(A)は、例えば、一般式(A)において電子供与性基Bであるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基Aである、>C=O、-SO₂-, および/または>C(CF₃)₂とを組み合わせ、具体的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と過剰の4,4-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。このようなモノマー(A)の例示としては、下記式で表される化合物などを挙げるることができる。

【0010】

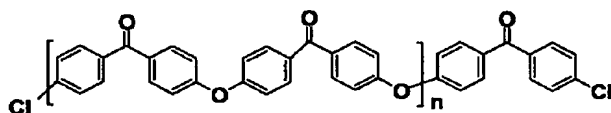
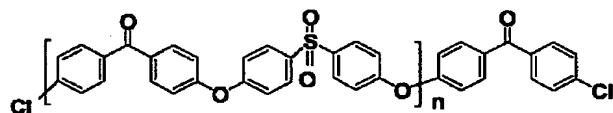
【化9】



【化10】



【化11】

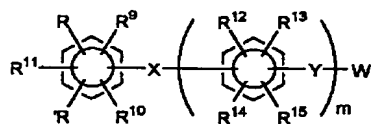


上記において、 n は2以上、好ましくは2～100、さらに好ましくは10～30である。これらの化合物の分子量はメタノール透過性に大きな影響を及ぼし、分子量が高い程、メタノール透過性が低い値を示す。また、分子量が高すぎる場合には、スルホン化重合体の溶液粘度が高くなりすぎ好ましくない。

【0011】次に一般式(B-1)～(B-4)で表されるモノマーについて説明する。

(B-1)

【化12】

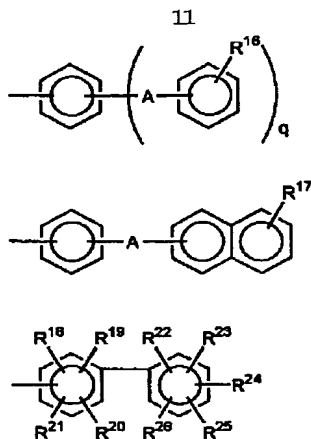


す。 $R^9 \sim R^{15}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。 $R^9 \sim R^{15}$ が示すアルキル基としては、上記一般式(A)中の $R^1 \sim R^8$ が示すアルキル基と同様のものが挙げられる。 m は0、1または2を示す。 X は上記一般式(A)で X として示したものと同様の群から選ばれた2価の電子吸引性基を示す。 Y は上記一般式(A)で Y として示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基を示す。 W はフェニル基、ナフチル基および下記式(C-1)～(C-3)で表される基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を示す。

【0012】上から(C-1)、(C-2)、(C-3)

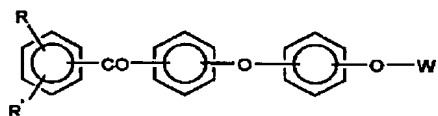
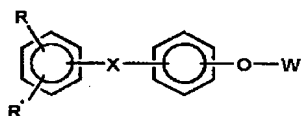
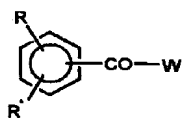
【化13】

式中、 R および R' は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式(A)中の R および R' と同様の基を示す



式中、Aは電子供与性基または単結合を示す。電子供与性基としては、上記一般式(A)でYとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基が挙げられる。R¹⁶およびR¹⁷は水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる原子または基を示す。R¹⁶およびR¹⁷が示す、アルキル基およびアリール基としては、上記一般式(A)中のR¹~R⁸が示すアルキル基およびアリール基と同様のものが挙げられる。R¹⁸~R²⁵は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。qは0または1を示す。上記一般式(B-1)で表されるモノマーとしては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【化14】

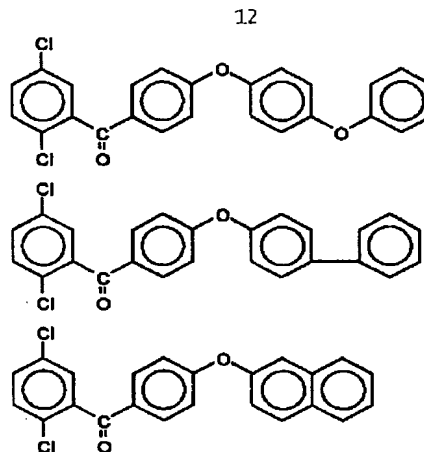


より具体的には、一般式(B-1)で表される化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0013】

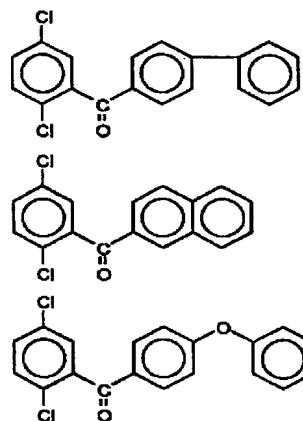
【化15】

10



【0014】

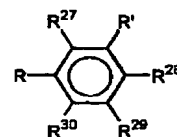
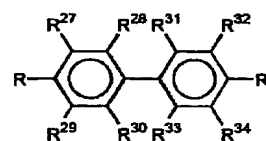
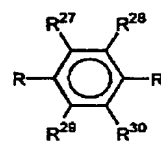
【化16】



【0015】また、上記のような化合物において、塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物も例示することができる。

【0016】上から(B-2)、(B-3)、(B-4)である。

【化17】

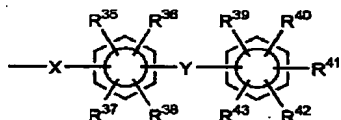


50 【0017】式(B-2)~(B-4)中、Rおよび

R'は互いに同一でも異なってもよく、上記一般式(A)中のRおよびR'と同様の基を示す。R²⁷~R³⁴は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基または下記一般式(D)で表される基を示す。

【0018】

【化18】



(D)式(D)中、R³⁵~R⁴²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基を示す。R²⁷~R³⁴、R³⁵~R⁴²が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基としては、R¹~R⁸が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基と同様の基が挙げられる。またR²⁷~R³⁴が示すアリール基としては、R¹~R⁸が示すアリール基と同様の基が挙げられる。Xは上記一般式(A)でXとして示したものと同様の群から選ばれた2個の電子吸引性基を示す。Yは上記一般式(A)でYとして示したものと同様の群から選ばれた2個の電子供与性基を示す。

【0019】上記一般式(B-2)で表されるモノマーとして具体的には、例えばp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-тетрафлуоробензен、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。上記一般式(B-3)で表されるモノマーとして具体的には、例えば4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロポニルビフェニル、4,4'-ジプロポニルビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-тетрафлуоробиフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニルなどが挙げられる。上記一般式(B-4)で表されるモノマーとして具体的には、例えばm-ジクロロベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,3-ジプロモ

-2,4,5,6-тетрафлуоробензен、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。また、分子量調節剤としては4-クロロベンゾフェノンのような片末端ハロゲン化合物(フッ素を除く)を用いて、所定の分子量に調整できる。

【0020】ポリアリーレン系重合体は上記モノマーを触媒の存在下に反応させるが、使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物;塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物;塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物;塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビビリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビビリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0021】さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビビリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビビリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビビリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビビリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビビリジン)が好ましい。上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0022】また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリ

ウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0023】各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100モルを超えると、分子量が低下することがある。また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。このようにして上記一般式(A)で表されるモノマー(A)と、上記一般式(B-1)～(B-4)で表されるモノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマー(B)を重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

【0024】次に、本発明の伝導膜に用いられる、スル

ホン酸基を有する共重合体は、スルホン酸基を有しない上記共重合体に、スルホン化剤を用い、スルホン酸基導入することにより得ることができる。

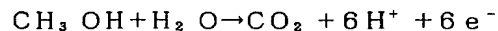
【0025】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。スルホン化の際に使用する溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0026】このようにして得られる、スルホン化重合体の、スルホン酸基量は、0.5～3ミリグラム当量/g、好ましくは0.8～2.8ミリグラム当量/gである。0.5ミリグラム当量/g未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方3ミリグラム当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性重合体となってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。上記のスルホン酸基量は、モノマー(A)とモノマー(B)の使用割合、さらにモノマー(A)の種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

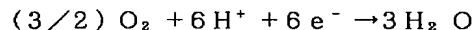
【0027】また、このようにして得られる本発明のスルホン酸基含有共重合体のスルホン化前の前駆体の重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0028】ここで、本発明にかかる直接メタノール型燃料電池の構成について説明する。図1は、当該直接メタノール型燃料電池の構成図である。図1に示されるように、直接メタノール型燃料電池は、燃料極1と、この燃料極1と接する電解質膜2と、燃料極1と対向して設けられ、電解質膜2と接する空気極3と、燃料極1及び空気極3と接続された外部回路4を備えている。この電解質膜2は、上述の通り、スルホン化ポリアリーレンを包含している。また、直接メタノール燃料電池は、第1の流路11、第2の流路12、第3の流路13及び第4の流路14を備えている。この第1の流路11には、燃料であるメタノール水溶液が供給される。第2の流路12からは、メタノール分の少なくなった水溶液(二酸化炭素を含む)が排出される。第3の流路13には、酸素を含む空気が供給される。第4の流路14からは、酸素の少なくなったガス(水を含む)が排出される。ここで、直接メタノール型燃料電池において生じる反応につ

いて説明する。燃料極1では、メタノールと水とが反応して、二酸化炭素、水素イオンと電子とが生成される。水素イオンは、電解質膜2を通して空気極3に向かい、電子は外部回路4を流れる。即ち、燃料極1では、次の反応が生じる。



空気極3では、酸素と燃料極1からきた水素イオンと外部回路4からきた電子とが反応して水になる。即ち、空気極では、次の反応が生じる。



全体としての反応を次のように表すことができる。



【0029】本発明の電解質膜は、高いプロトン伝導度を保持しつつ、優れた低メタノール透過性を示しメタノールを原料として用いる直接メタノール型燃料電池用電解質膜として優れた特性を有しており、家庭用電源向け燃料電池、燃料電池自動車、携帯電話用燃料電池、パソコン用燃料電池、携帯端末用燃料電池、デジタルカメラ用燃料電池、ポータブルCD、MD用燃料電池、ヘッドホンステレオ用燃料電池、ベットロボット用燃料電池、電動アシスト自転車用燃料電池、電動スクーター用燃料電池等の用途に好適に使用することができる。

【0030】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

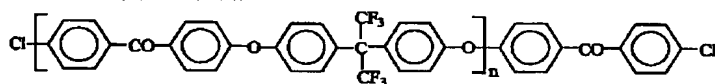
【実施例】【測定】

1. スルホン酸等量

得られたスルホン酸基含有重合体の水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液を用いて滴定を行い、中和点から、スルホン酸等量を求めた。

2. 分子量の測定

スルホン化前の前駆体重合体の重量平均分子量は、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。スルホン化物の分子量は、溶剤として臭化リチウムと隣酸を添加したN-*



…(1)

で表される構造を有することが推定される。

【0032】（ポリアリーレン系共重合体の合成）上記で得られた式(1)のオリゴマー25.4g（2.03mmol）、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン（DCPPB）29.6g（67.9mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド1.37g（2.1mmol）

*メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶離液として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

3. メタノール透過度の評価

スルホン化物からNMPを溶剤として用いて、キャストフィルムを作製し、50mmφの開口面積のカップ口にフィルムを貼り付け、フィルム上に10mlのメタノールを滴下し、恒温恒湿室（25℃、50%相対湿度）に60分放置後のカップ内の塩化カルシウムの重量増加量で測定した。

【0031】【参考例 ポリアリーレンの合成】

（オリゴマーの調製）攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三口口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン（ビスフェノールA）67.3g（0.20mol）、4,4'-ジクロロベンゾフェノン（4,4'-DCBP）60.3g（0.24mol）、炭酸カリウム71.9g（0.52mol）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）300mL、トルエン150mLをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP10.0g（0.040mol）を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン300mLに溶解した。これをメタノール4Lに再沈殿し、目的の化合物95g（収率85%）を得た。得られた重合体のGPC（THF溶媒）で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は12,500であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホンなどに可溶で、Tgは110℃、熱分解温度は498℃であった。得られた重合体は式(1)：

【化19】

1)、よう化ナトリウム1.36g（9.07mmol）、トリフェニルホスフィン7.34g（28.0mmol）、亜鉛末11.0g（168mmol）をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチル-2-ピロリドン130mlを加え、80℃に加熱し、4時間攪拌し、重合をおこなった。重合溶液をTHFで希釈し、塩酸/メタノールで凝固回収し、メタノール洗浄を繰り返して、THFで溶解、メタノールへ再沈殿による精製し、

濾集した重合体を真空乾燥し目的の共重合体48.5g(97%)を得た。GPC(THF)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は43000、重量平均分子量は161000であった。

【0033】実施例1。上記で得た共重合体25gを攪拌装置、温度計を取り付けた1000mlのセバラブルフラスコに入れ、濃度96.4%硫酸750mlを加え、内温を25℃に保ちながら窒素気流下で24時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水の中に注ぎ入れ、重合体を沈殿させた。洗浄水のpHが5になるまで重合体の洗浄を繰り返した。乾燥して、29g(96%)のスルホン酸基含有重合体を得た。スルホン酸基含有重合体のGPC(NMP)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は67,000、重量平均分子量は277,000であった。本スルホン酸基含有重合体のスルホン酸等量は1.9mq等量/gであった。本スルホン化ポリマーから作製したフィルム(膜厚51μm)のメタノール透*

*過度は1480 q/m²であった。

比較例。パーフルオロアルキルスルホン酸(商品名(登録商標): Nafion 112、DuPont社製)のキャストフィルム(膜厚53μm)のメタノール透過度は2600 q/m²であった。

【0034】

【発明の効果】本発明により、高いプロトン伝導度を有しかつメタノール透過性が改良された直接メタノール型燃料電池用電解質膜及びこの電解質膜を用いた直接メタノール型燃料電池を提供することができる。

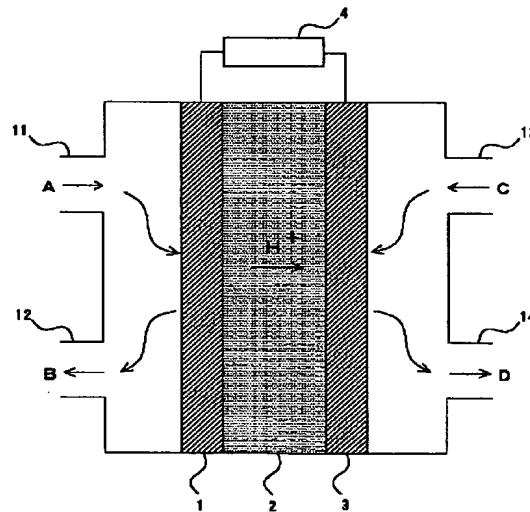
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる直接メタノール型燃料電池の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 燃料極(負極) 2 電界質膜 3 空気極(正極)
4 外部回路

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 角田 真由美
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BA00 BB01 BB02 BD06
5G301 CA30 CD01
5H026 AA08 CX05 EE18 HH00

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**